



TITLE:

Materials design and processing
development of electrospun nanofibers for
energy conversion systems(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Navaporn, Kaerkitcha

CITATION:

Navaporn, Kaerkitcha. Materials design and processing development of electrospun nanofibers for energy conversion systems. 京都大学, 2018, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21190>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2019-03-31に公開; 許諾条件により要旨は2019-03-31に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	NAVAPORN KAERKITCHA
論文題目	Materials design and processing development of electrospun nanofibers for energy conversion systems （エネルギー変換システムへの応用を指向した電界紡糸ナノファイバーの材料設計とプロセスの開発）		
（論文内容の要旨）			
<p>本論文は、電界紡糸法でコアシェルファイバー、中空炭素ナノファイバー及び有機色素含有ナノファイバーを作製し、ファイバー作製条件と得られたファイバーの形状、大きさ、多孔質性、結晶性、導電性、あるいは吸収及び発光スペクトル特性、円偏光二色性、エネルギー移動効率との相関を論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、電界紡糸法を実施する場合に設定する紡糸条件と技術的課題を整理し、これまでに電界紡糸法で作製された炭素ナノファイバー及び蛍光を発するナノファイバーについての動向とそれら材料の特徴及び問題点を示すと共に、本論文の背景と取り組んだ技術的課題及び研究の目的を示した。</p> <p>第2章では、電界紡糸用にポリメチルメタクリレートとポリアクリロニトリルをジメチルホルムアミドに溶解させた溶液をそれぞれ調製し、二重構造の紡糸針を用いた電界紡糸法によりポリメチルメタクリレートとポリアクリロニトリルからなるコアシェルファイバーを作製する場合、紡糸用の2種類のポリマー溶液の粘度比を調整することにより、得られるファイバーのシェルの厚さを変えられることを示した。すなわち、ポリメチルメタクリレート溶液の粘度に対するポリアクリロニトリル溶液の粘度の粘度比を0.7から4.2の間で変化させた場合に、粘度比を大きくするほどシェルの厚さが増大し、コアの直径は500 nmから700 nmの間ではほぼ一定であったものの、ファイバー全体の直径は1.2 μmから2.0 μmまで増大することを明らかにした。</p> <p>第3章では、第2章でとりあげたポリメチルメタクリレートとポリアクリロニトリルからなるコアシェルファイバーの炭素化を経て中空炭素ナノファイバーを作製する方法を示した。ポリメチルメタクリレート及びポリアクリロニトリルからなるコアシェルファイバーを電界紡糸法で作製するときの二重構造紡糸針の内側と外側の針の先端の相対位置を、内針の先端が外針の先端よりも突出するように設定した場合は、コア部分の直径が大きく、シェルの厚さが薄いファイバーが得られることを見出した。さらにこのファイバーを炭素化して中空ファイバーを作製する場合に、内針の先端を外針の先端よりも突出させた場合に最大の比表面積 278 m² g⁻¹ が得られることを明らかにした。すなわち、内針の先端と外針の先端の位置を変えて紡糸したコアシェルファイバーの炭素化で得た中空炭素ナノファイバーの多孔質性や結晶性を調整して導電性の向上へ展開できる可能性を示した。</p> <p>第4章では、電界紡糸を行う際に、らせん構造を持つアニオン性のヒアルロン酸と、カチオン性ピレンまたはカチオン性ポルフィリン誘導体を電界紡糸用のポリエチレンオキシド溶液に混合し、有機色素を含むナノファイバーを作製する方法を検討した。直径400 nm前後の均</p>			

質なナノファイバーが得られ、ピレンやポルフィリンに由来する吸収と発光が可視領域に観測されると共に大きな円偏光二色性を観測した。ナノファイバーは一本一本が一方向に揃った状態で基板上に並んでいることが光学顕微鏡で観察され、円偏光二色性の角度依存性が認められたことから、直線偏光または複屈折と真の円偏光二色性の総和として見かけの偏光特性が増大することを見出した。

第5章においては、ヒアルロン酸とピレン及びポルフィリン、あるいはヒアルロン酸とピレン及びフラーレンを、ポリエチレンオキシドと共に電界紡糸により作製した有機色素含有ナノファイバーに関して、ピレンからポルフィリンあるいはピレンからフラーレンへの蛍光共鳴エネルギー移動を検討した。ナノファイバー中にピレンとポルフィリンが共存すると、ピレンエキシマーに帰属される発光スペクトルが消光してポルフィリン由来の発光ピークが現れ、蛍光共鳴エネルギー移動効率 96%と見積もられた。一方、ピレンとフラーレンの場合はピレンエキシマーに帰属される発光スペクトルの消光のみが観測され、フラーレン由来の発光ピークは確認できなかったものの、消光から見積もられる蛍光共鳴エネルギー移動効率は 93%であり、いずれの場合も色素を電界紡糸により数百ナノメートルの空間に閉じ込めることによって高い蛍光共鳴エネルギー移動効率を得られることを見出した。

第6章は結論であり、第2章から第5章までの研究成果を総括して、結論と将来の展望について述べた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、コアシェルファイバー、中空炭素ナノファイバー及び有機色素を含むナノファイバーを電界紡糸法で作製し、得られたファイバーの形、大きさ、多孔質性、結晶性、導電性、あるいは吸収及び発光スペクトル特性、円偏光二色性、エネルギー移動効率に関して、ファイバー作製条件との相関を論じた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 二重構造の紡糸針を用いた電界紡糸法によりポリメチルメタクリレートとポリアクリロニトリルからなるコアシェルファイバーを作製する場合、紡糸用の 2 種類のポリマー溶液の粘度比を調整することにより、得られるファイバーのシェルの厚さを変えられることを明らかにした。
2. ポリメチルメタクリレート及びポリアクリロニトリルからなるコアシェルファイバーを電界紡糸法で作製するときの二重構造紡糸針の内側と外側の針の先端の相対位置を、内針の先端を外針の先端よりも突出させた場合は、コア部分の直径が大きく、シェルの厚さが薄いファイバーが得られることを見出した。さらにこのファイバーを炭素化して中空ナノファイバーを作製した。内針の先端が外針の先端よりも突出した場合に最大の比表面積が得られ、内針と外針の先端の位置を変えて紡糸したコアシェルファイバーの炭素化で得た中空炭素ナノファイバーの多孔質性や結晶性を調整して導電性の向上へ展開できる可能性を示した。
3. らせん構造を持つアニオン性のヒアルロン酸と、カチオン性ピレンまたはカチオン性ポルフィリン誘導体を混合し、ポリエチレンオキシドと共に電界紡糸を行って作製した有機色素含有ナノファイバーは、ピレンやポルフィリンの吸収に由来する可視領域に大きな円偏光二色性を観測した。ナノファイバーを基板上で一方方向に固定化すると、直線偏光または複屈折と真の円偏光二色性の総和として見かけの偏光特性が増大することを示した。
4. ヒアルロン酸とピレン及びポルフィリン、あるいはフラーレンを、ポリエチレンオキシドと共に電界紡糸を行って作製した有機色素含有ナノファイバーは、色素を数百ナノメートルの空間に閉じ込めることによって蛍光共鳴エネルギー移動効率を高めることを見出した。

本研究を通して得られたこれらの知見は、二次電池用電極材料や偏光フィルターあるいは波長変換材料への新たな応用へ展開し得る可能性があり、エネルギー変換システムの基礎から応用に至る広範囲での貢献が期待できる。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月25日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：2019年3月31日以降